

PAT-NO: JP02003253067A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003253067 A

TITLE: REFRIGERATOR SEAL AND RUBBER COMPOSITION FOR
THE SAME

PUBN-DATE: September 10, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAWAHIGASHI, MASAKI	N/A
KAWASHIMA, SEIGO	N/A
FUKUSHIMA, YASUFUMI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI CABLE IND LTD	N/A

APPL-NO: JP2002055686

APPL-DATE: March 1, 2002

INT-CL (IPC): C08L023/16, C08K003/04 , C08K005/14 , C08L009/00 ,
C09K003/10
, F16J015/10

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rubber composition for refrigerator seals which has a good sealing property, an excellent resistance to chlorofluorocarbon refrigerants and an improved adhesion strength to metal members for seals, and to provide a refrigerator seal using the same.

SOLUTION: The rubber composition for refrigerator seals contains an ethylene/propylene rubber, a peroxide vulcanizing agent, a bifunctional vulcanizing auxiliary agent or a polybutadiene and carbon black. The refrigerator seal is obtained by vulcanizing and bonding a rubber molded product, obtained by molding the rubber composition, to a metal

member via a
silicone adhesive layer.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-プロピレン系ゴムと、過酸化
物加硫剤と、2官能基の加硫助剤および／またはポリブ
タジエンと、カーボンブラックとを含有する冷凍機シ
ール用ゴム組成物。

【請求項2】 請求項1に記載のゴム組成物を成形した
ゴム成形物を備える冷凍機用シールであって、
上記ゴム成形物がシリコン系接着剤層を介して金属部材
に加硫接着されたものである、冷凍機用シール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フロン系冷媒を密
封するための冷凍機用シール、およびそのためのゴム組
成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エアコンディショナ機などの冷却装置や
空調装置の冷凍機用コンプレッサなどにおいて、冷媒漏
れ防止用の密封体として多くのシール（以下、「冷凍機
用シール」と呼ぶ。）が使用されている。このような冷
凍機用シールとしては様々な形態のものが知られている
が、中でもシール用金属部材に加硫接着剤を塗布および
焼付したものと、シール用ゴム組成物を用いた未加硫の
ゴム予備成形物とを加硫接着させるとともにゴム予備成
形物をゴム成形物に成形することによって製造される冷
凍機用シールが一般に知られている。上記シール用金属
部材は、たとえば冷間圧延鋼板で作成した金具に化成皮
膜処理を施したものをさす。

【0003】このような冷凍機用シールにおけるゴム成
形物は、基本的には、硬さ、伸び、引張強さなどに優
れ、かつ圧縮永久歪みが小さいというような、冷凍機用
シールとして良好なシール性を呈するための数々の機械
的特性を備えることが要求される。またゴム成形物に
は、密封する対象物である冷媒によって膨張しにくく、
該冷媒への接触によってブリスタやクラックを発生しな
いことが要求される。冷媒としては、従来、CFC12
（ CCl_2F_2 ）が主として用いられてきたが、フロンに
よるオゾン層の破壊が環境問題となり、CFC12に換
えてオゾン層を破壊しないHFC134a（ CH_2FCF_3 ）
などのフルオロ炭化水素が用いられるようになって
きている。したがってオイルシール部材におけるゴム
成形物には、上述したHFC134aやCFC12などの
フロン系冷媒に対し、耐性を備えることが要求され
る。

【0004】上述したような冷凍機用シールに用いられ
るゴム材料として、ニトリルゴムや水素化ニトリルゴム
が知られているが、耐ブリスタ性の観点からは、依然と
して問題が残っている。また耐ブリスタ性が比較的良好
なゴム材料として、エチレン-プロピレン-ジエンゴム
（EPDM）が検討されてきているが、上記金具との接
着性が悪く、シール用のゴム成形物としての使用には未

だ問題がある。

【0005】また従来の冷凍機用シールでは、ゴム成形
物が良好なシール性およびフロン系冷媒に対する耐性を
有していたとしても、ゴム成形物と金属部材との間の接
着剤層にフロン系冷媒が蓄積し、これによってゴム成形
物と接着剤層との間の接着界面が徐々に剥離し、該金属
部材と該ゴム成形物との間に剥れが認められる問題があ
った。またフロン系冷媒がゴム成形物内に浸透し、ゴム
成形物が膨張してしまうことによっても、上記接着界面
の剥離は進行する。このような接着界面の剥離がさらに
進行すると、剥離箇所を起点としてゴム成形物にブリス
タが発生してしまう問題も起こる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、良好
なシール性と、フロン系冷媒に対する優れた耐性を有
し、かつシール用金属部材との接着をより強固にし得る
冷凍機シール用ゴム組成物、およびそれを用いた冷凍機
用シールを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題
を解決するため鋭意研究を行った結果、本発明を完成す
るに至った。即ち、本発明は以下のとおりである。

（1）エチレン-プロピレン系ゴムと、過酸化物加硫剤
と、2官能基の加硫助剤および／またはポリブタジエン
と、カーボンブラックとを含有する冷凍機シール用ゴム
組成物。

（2）上記（1）に記載のゴム組成物を成形したゴム成
形物を備える冷凍機用シールであって、上記ゴム成形物
がシリコン系接着剤層を介して金属部材に加硫接着され
たものである、冷凍機用シール。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。
本発明の冷凍機シール用ゴム組成物は、エチレン-プロ
ピレン系ゴムと、過酸化物加硫剤と、2官能基の加硫助
剤またはポリブタジエンと、カーボンブラックとを含有
する。本発明における「エチレン-プロピレン系ゴム」
は、エチレンとプロピレンとの二元共重合体であるEPM
（エチレン-プロピレンゴム）、エチレンとプロピレン
と架橋用ジエンモノマーとの三元共重合体であるEPDM
（エチレン-プロピレン-ジエンゴム）、ならびに
これらの混合物を指す。上記EPMおよびEPDMは、
通常の重合手段によって得られ、その手段に特別の限定
はない。

【0009】本発明に用いられるエチレン-プロピレン
系ゴムがジエン成分を有する場合、ゴム全体に対するジ
エン成分の含有量は、特に限定されるものではない。使
用されるジエンモノマーとしては、特に限定されない
が、たとえばエチリデンノルボルネン、ジシクロペンタ
ジエン、1,4-ヘキサジエン、メチルテトラヒドロイ
ンデン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-(2-

メチル-2-ブテニル)-2-ノルボルネンなどが挙げられ、中でもエチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンを使用するのが加硫速度の観点から好ましい。ジエンモノマーは、上記で例示したものを単独で使用していてもよいし、また上記で例示したものの中から二種以上を使用してもよい。

【0010】本発明における過酸化物加硫剤としては、特に制限はないが、たとえば、 α -メチルベンゾイルパーオキシド、ビス(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 α -ブチルパーオキシビバレート、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシイソブチレート、ジクミルパーオキシド、1, 3-ビス(α -ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(α -ブチルパーオキシ)-ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(α -ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3、ジ α -ブチルパーオキシドなどが例示され、中でも圧縮成形の温度条件に適しているという理由から、1, 3-ビス(α -ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンまたは2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(α -ブチルパーオキシ)-ヘキサンが好ましい。

【0011】過酸化物加硫剤の配合割合は、エチレン-プロピレン系ゴム100重量部に対し1重量部~10重量部であるのが好ましく、1重量部~5重量部であるのがより好ましい。過酸化物加硫剤の配合割合がエチレン-プロピレン系ゴム100重量部に対し1重量部未満であると、後述する当該ゴム組成物より得られたゴム成形物を金属部材と接着する際の接着性に劣る傾向にある。また過酸化物加硫剤の配合割合がエチレン-プロピレン系ゴム100重量部に対し10重量部を超えて配合しても、性能の向上がみられないため意味がない。

【0012】本発明における2官能基の加硫剤としては、特に制限はないが、たとえば、N, N'-m-フェニレンビスマレイミドなどのジマレイミド系加硫剤、エチレングリコールジメタクリレートなどのジメタアクリル系加硫剤、ジアリールフタレートなどのジアリール系加硫剤が例示される。中でも、加硫性の物性の理由から、ジマレイミド系加硫剤を使用するのが好ましい。

【0013】本発明において2官能基の加硫剤に換えて、1官能基の加硫剤を使用すると、加硫点が少ないため、後述する接着剤を介したゴム成形物と金属部材との接着に際して良好な接着性が得られない虞がある。また2官能基の加硫剤に換えて、3官能基の加硫剤を使用すると、加硫速度が速すぎるため、後述する接着剤を介したゴム成形物と金属部材との接着の際、接着反応が起こる前にゴムの加硫に消費されてしまうため、この場合においても良好な接着性が得られない虞がある。本発明では、適度な加硫点を有し、加硫速度が遅くてラジ

カル寿命が長い2官能基の加硫剤を使用するため、接着界面までラジカルが分散し、後述する強固な接着性をシール用金属部材との間に実現できるものと考えられる。

【0014】2官能基の加硫剤を使用する場合には、エチレン-プロピレン系ゴム100重量部に対し1重量部~10重量部配合するのが好ましく、1重量部~5重量部配合するのがより好ましい。2官能基の加硫剤の配合割合がエチレン-プロピレン系ゴム100重量部に対し1重量部未満であると、後述する当該ゴム組成物より得られたゴム成形物を金属部材と接着する際の接着性に劣る傾向にある。また2官能基の加硫剤の配合割合がエチレン-プロピレン系ゴム100重量部に対し10重量部を超えて配合しても、性能の向上がみられないため意味がない。

【0015】また本発明のゴム組成物においては、上記2官能基の加硫剤に換えて、もしくは上記2官能基の加硫剤と併用してポリブタジエンが配合されるものであってもよい。ポリブタジエンに特に制限はないが、1, 2-ポリブタジエンが好ましい。

【0016】ポリブタジエンを上記2官能基の加硫剤に換えて使用する場合には、上記の2官能基の加硫剤の場合と同様の理由により、エチレン-プロピレン系ゴム100重量部に対し1重量部~10重量部配合するのが好ましく、1重量部~5重量部配合するのがより好ましい。また上記2官能基の加硫剤とポリブタジエンとを併用する場合には、たとえば、2官能基の加硫剤をエチレン-プロピレン系ゴム100重量部に対し1重量部~5重量部、ポリブタジエンをエチレン-プロピレン系ゴム100重量部に対し1重量部~5重量部配合すればよい。

【0017】本発明に使用されるカーボンブラックとしては、特に制限はなく、HAFカーボンブラック、MAFカーボンブラック、FEFカーボンブラック、SRFカーボンブラック、GRFカーボンブラックなどのファーネスブラックや、FTカーボンブラック、MTカーボンブラックなどのサーマルブラックが例示される。これらのカーボンブラックは、単独又は2種以上組み合わせで用いられるが、上記中でも特に、耐磨耗性、加工性の観点からは、ファーネスブラック、特にFEFカーボンブラックを使用するのが好ましい。

【0018】本発明におけるカーボンブラックの配合割合は、エチレン-プロピレン系ゴム100重量部に対し10重量部~150重量部であるのが好ましく、50重量部~100重量部であるのがより好ましい。カーボンブラックがエチレン-プロピレン系ゴム100重量部に対し10重量部未満しか配合されないと、得られたゴム成形物が柔らかすぎてシール機能に乏しくなる虞がある。またカーボンブラックがエチレン-プロピレン系ゴム100重量部に対し150重量部を超えて配合される

と、得られたゴム成形物の圧縮永久歪みが大きくなってしまふ虞がある。

【0019】このようにして得られたゴム組成物を成形したゴム成形物は、優れたシール性を呈するための良好な圧縮永久歪み、硬さ、引張強さおよび伸びを有する。すなわち本発明におけるゴム成形物は、JIS K 6262に規定される測定方法にしたがって測定された圧縮永久歪み(150℃×70時間)がたとえば5.0%~15.0%程度、JIS K 5253に規定される測定方法にしたがって測定された硬さが70~90程

度、JIS K 6251に規定される測定方法にしたがって測定された引張強さがたとえば10MPa~20MPa程度、JIS K 6251に規定される測定方法にしたがって測定された伸びがたとえば100%~300%程度に実現される。

【0020】このようなゴム成形物は、フロン系物質に接触してもブリスタやクラックが発生しにくいという効果を奏する。なお本明細書において「フロン系物質」とは、たとえばHFC134a(ハイドロフルオロカーボン、 CH_2FCF_3)、HFC32(CH_2F_2)、HFC125(CHF_2CF_3)、HFC143a($\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$)などのフルオロ炭化水素やこれらの混合物、ならびにCFC12(CCl_2F_2)などの冷凍機に一般に冷媒として使用されるようなフロン系物質(フロン系冷媒)を指すものとする。このような本発明で得られたゴム成形物の、フロン系物質を密封するような使用例の一つとして、たとえばフロン系冷媒を用いる冷凍機用のコンプレッサにおける、該冷媒漏れ防止用の密封体としての使用が挙げられる。なお上記「冷凍機」は、エアコンディショナ機を含む。

【0021】また本発明の冷凍機用シールは、上記のゴム成形物に、シリコン系接着剤を介して加硫接着される金属部材をさらに備えるものである。本発明の冷凍機用シールは、たとえば以下のような方法にて形成される。まず、上記のゴム組成物を、インタミックス、ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練機あるいはオープンロールなどを用いて混練することによって調製する。調製後、当分野において通常広く行われているようにたとえば押出機やオープンロール、プレフォームなどの装置を用いて、ゴム成形物に近い形状に予備成形を行い、ゴム予備成形物とする。ゴム予備成形物の形状および大きさは、目的に応じて適宜選択される。

【0022】得られた上記ゴム予備成形物を、シリコン系接着剤を用いて金属部材に加硫接着する。金属部材としては特に限定されず、一般的に用いられるものであればよく、たとえば冷間圧延鋼板や軟鋼板、アルミニウム板を金属プレスなどを用いて目的に応じた形状および大きさに適宜加工した金具に、たとえば化成皮膜処理などによって表面処理を施したものが用いられる。上記化成皮膜処理としては特に限定されないが、たとえば当

分野において通常広く用いられているリン酸亜鉛系皮膜処理、リン酸亜鉛カルシウム系皮膜処理、リン酸マンガン系皮膜処理、リン酸鉄系皮膜処理などのリン酸塩皮膜処理が挙げられ、中でも特にリン酸亜鉛系皮膜処理もしくはリン酸亜鉛カルシウム系皮膜処理が好適である。

【0023】本発明の冷凍機用シールに使用されるシリコン系接着剤としては、具体的には、ケムロック AP-133(ロード・ファー・イースト社製)などが例示される。

【0024】またさらに、従来、金具とゴム成形物との加硫接着にフェノール樹脂系接着剤が一般に用いられていたが、該フェノール樹脂系接着剤を用いた接着剤層が相手部材と摺動したりした場合に、接着剤層から削片が発生し、この接着剤層の削片が密封対象物に混入してしまう場合があった。シリコン系接着剤層を介して、ゴム成形物と金属部材とが加硫接着されてなる、本発明の特に好ましい態様の冷凍機用シールでは、接着剤層が相手部材と摺動したとしても、上記削片が生じることがないという利点もある。また従来、ゴム成形物と金属部材との接着性の改良方法として、ゴムにシリカを添加する方法も知られているが、この場合だと成形のための金型が汚染しやすいという問題があった。本発明の冷凍機用シールによれば、ゴム自体はシリカを含有させずとも金属部材の接着性が向上する、という利点もある。

【0025】また本発明のシール用ゴム組成物は、これを用いたゴム成形物単独でシール材としてもよい。シール材を形成する場合には、上述のシール用ゴム組成物を、従来公知のインタミックス、ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練機あるいはオープンロールなどを用いて混練した後、射出成形機、圧縮成形機、押出成形機などを用いて所望の形状に成形して得ることができる。シール材の形状は特に限定されず、Oリング、パッキン、リップシール(軸シール)などその目的に応じて適宜選ばれる。またシール材の大きさも特に限定はなく、目的に応じ適宜選ばれる。シール材であるゴム成形物には加硫を施すのが好ましく、該加硫は、たとえば165℃で10分間の一次加硫を行った後、165℃で1時間の二次加硫を行うというような条件が好ましい。

【0026】本発明のゴム組成物を用いることで、該組成物を用いたゴム成形物であるシール材であっても、接着を強固にする、という効果を除いて、上述の冷凍機用シールのゴム成形物の効果と同等の効果を有するシール材を実現できる。このようなシール材も、上述と同様にフロン系冷媒漏れ防止用の密封体として、好適に使用できる。また同様に、ゴム成形物のショアA硬度は75~95が好ましく、中でもショアA硬度が85~95であると、冷凍機用コンプレッサにおける軸シールなど、相手部材と摺動するようにも好適に使用できる。

【0027】本発明のゴム組成物は、本発明の諸特性が損なわれない範囲でたとえばクロロブレンゴム、塩素化

ポリエチレン、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴムなどの他の成分を任意成分として含んでいてもよい。

【0028】また本発明のゴム組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、老化防止剤、可塑剤、金属酸化物、滑剤などの添加剤が適宜配合されていてもよい。

【0029】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

実施例1

エチレン-プロピレン系ゴムであるEPDM（ジエン成分：エチリデンノルボルネン）に、過酸化物加硫剤としてジクミルパーオキサイド、ポリブタジエンとして1，2-ポリブタジエン、カーボンブラックとしてFEFカーボンブラックを用いて、下記の配合比にてオープンロールで混練して、ゴム組成物を調製した。

（ゴム組成物の配合比）

エチレン-プロピレン系ゴム	100重量部
過酸化物加硫剤	3重量部
ポリブタジエン	5重量部
カーボンブラック	75重量部

このゴム組成物を、加硫を施さずにゴム成形物に近い形状に予備成形した。またアルミ板にリン酸亜鉛皮膜処理してなる金属部材にシリコン系接着剤（ケムロック AP133、ロード・ファー・イースト社製）を塗布、焼付し、これに各ゴム予備成形物を接触させて加硫接着し、175℃の金型中で10分間圧縮成形した後、165℃で1時間の二次加硫を施し、ゴム成形物を備える冷凍機用シールのサンプルを作製した。なおゴム成形物および金属部材の形状、大きさは、ASTM D429 Method Bの規定に準拠して選択した。

【0030】実施例2

ポリブタジエンに換えて、2官能基の加硫助剤としてN，N'-m-フェニレンビスマレイミドを2重量部配合したゴム組成物を使用した以外は、実施例1と同様にして冷凍機用シールのサンプルを作製した。

【0031】実施例3

ポリブタジエンに換えて、2官能基の加硫助剤としてジアリールフタレートと5重量部配合したゴム組成物を使用した以外は、実施例1と同様にして冷凍機用シールのサンプルを作製した。

【0032】実施例4

エチレン-プロピレン系ゴムであるEPDM（ジエン成分：エチリデンノルボルネン）に、過酸化物加硫剤としてジクミルパーオキサイド、ポリブタジエンとして1，2-ポリブタジエン、カーボンブラックとしてFEFカーボンブラックを用いて、下記の配合比にてオープンロールで混練して、ゴム組成物を調製した。

（ゴム組成物の配合比）

エチレン-プロピレン系ゴム	100重量部
過酸化物加硫剤	3重量部
ポリブタジエン	2重量部
カーボンブラック	40重量部

このゴム組成物を、加硫を施さずにゴム成形物に近い形状に予備成形した。またアルミ板にリン酸亜鉛皮膜処理してなる金属部材にフェノール樹脂系接着剤（スミライトレジン PR-50757、住友デュレス社製）を塗布、焼付し、これに各ゴム予備成形物を接触させて加硫接着し、175℃の金型中で10分間圧縮成形して、ゴム成形物を備える冷凍機用シールのサンプルを作製した。なおゴム成形物および金属部材の形状、大きさは、ASTM D429 Method Bの規定に準拠して選択した。

【0033】比較例1

1，2-ポリブタジエンを配合しなかったゴム組成物を使用した以外は実施例1と同様にして、冷凍機用シールのサンプルを作製した。

20 【0034】比較例2

FEFカーボンブラックの配合量を40重量部とし、ポリブタジエンに換えて3官能基の加硫助剤としてトリメチロールプロパントリメタクリレートと2重量部配合したゴム組成物を使用した以外は実施例1と同様にして、冷凍機用シールのサンプルを作製した。

【0035】〔評価試験〕

性能試験1（接着性）

上記の実施例1～4、比較例1、2で得たオイルシールの各サンプルについて、ゴム成形物の部分をペンチで剥ぎ、剥いだ面にオイルシール用金具の表面が露出しているかどうかを調査した。金具表面の露出のなかったものを○、金具表面の露出のあったものを×とした。

【0036】性能試験2（耐ブリスタ性）

上記の実施例1～3、比較例1～3で得たオイルシールの各サンプルについて、フロン系冷媒（フロン134a）に対する耐ブリスタ性をみた。各サンプルを、密封容器中で上記各冷媒中に漬け、25℃で70時間放置した後、各サンプルを取り出し、150℃で1時間放置した。ゴム成形物に割れがなかったものを○、割れがあったものを×とした。

【0037】性能試験3（圧縮永久歪み）

上記の実施例1～3、比較例1～3で得たオイルシールの各サンプルについて、JIS K 6262に準拠した測定方法によって、150℃の環境で25%の圧縮率にて70時間圧縮し、圧縮永久歪みを測定した。圧縮永久歪みが20%以下であったものを○、圧縮永久歪みが20%を超えたものを×とした。結果を、表1に示す。

【0038】

【表1】

	接着性	耐フリスト性(フロン134a)	圧縮永久歪み
実施例1	○	○	○
実施例2	○	○	○
実施例3	○	○	○
実施例4	○	○	○
比較例1	×	○	○
比較例2	×	○	○

【0039】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、良好なシール性を有し、フロン系冷媒に対する優れた耐性を有し*

*得、かつシール用金属部材との接着をより強固にし得る冷凍機シール用ゴム組成物、およびそれを用いた冷凍機用シールを提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーム(参考)

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

R

F 1 6 J 15/10

F 1 6 J 15/10

Z

D

Y

(72)発明者 福島 康文

和歌山県有田市箕島663番地 三菱電線工業株式会社箕島製作所内

F ターム(参考) 3J040 EA15 FA06 HA21

4H017 AA03 AA29 AA31 AB07 AC01

AD03 AE02 AE05

4J002 AC03X BB15W DA038 EH077

EH147 EK036 EK046 EK056

EU027 FD018 FD146 FD157

GJ02

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the seal for refrigerators for sealing a chlorofluocarbon system refrigerant, and the rubber constituent for it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the compressor for refrigerators of cooling systems, such as an air conditioner, or an air conditioner etc., many seals (it is hereafter called "the seal for refrigerators".) are used as a seal object for refrigerant leakage prevention. Although the thing of various gestalten as such a seal for refrigerators is known, while carrying out vulcanization adhesion of the rubber preforming object which is not vulcanized [which used the rubber constituent for seals for the metal member for seals for vulcanization adhesives especially with spreading and the thing which carried out printing], generally the seal for refrigerators manufactured by fabricating a rubber preforming object to a rubber moldings is known. The above-mentioned metal member for seals puts what performed chemical film processing in the metallic ornaments created with the cold rolled steel plate.

[0003] It is required that it should have many mechanical properties for presenting seal nature good as a seal for refrigerators that the rubber moldings in such a seal for refrigerators is excellent in hardness, elongation, tensile strength, etc., and its compression set is small fundamentally. Moreover, it is hard to expand with the refrigerant which is the object to seal in a rubber moldings, and it is required to generate neither a blister nor a crack by contact to this refrigerant. As a refrigerant, although CFC12 (CCl₂F₂) has mainly been used conventionally, fluoro hydrocarbons, such as HFC134a (CH₂FCF₃) which destruction of the ozone layer by chlorofluocarbon serves as an environmental problem, changes to CFC12, and does not destroy an ozone layer, are used increasingly. Therefore, the rubber moldings in an oil seal member is required to have resistance from chlorofluocarbon system refrigerants mentioned above, such as HFC134a and CFC12.

[0004] As a rubber ingredient used for a seal for refrigerators which was mentioned above, although nitrile rubber and hydrogenated nitrile rubber are known, from a viewpoint of blister-proof nature, the problem still remains. Moreover, as a rubber ingredient with comparatively good blister-proof nature, although ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) has been examined, an adhesive property with the above-mentioned metallic ornaments is bad, and there is still a problem in the activity as a rubber moldings for seals.

[0005] Moreover, with the conventional seal for refrigerators, though it had seal nature with a good rubber moldings, and the resistance over a chlorofluocarbon system refrigerant, the chlorofluocarbon system refrigerant was accumulated in the adhesives layer between a rubber moldings and a metal member, the adhesion interface between a rubber moldings and an adhesives layer exfoliated gradually by this, and there was a problem peeling is accepted to be between this metal member and this rubber moldings. Moreover, a chlorofluocarbon system refrigerant permeates in a rubber moldings, and also when a rubber moldings expands, exfoliation of the above-mentioned adhesion interface advances. If exfoliation of such an adhesion interface advances further, the problem which a blister generates in a rubber moldings with an exfoliation part as the starting point will also arise.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is offering the rubber constituent for refrigerator seals which has good seal nature and the outstanding resistance over a chlorofluocarbon system refrigerant, and can strengthen adhesion with the metal member for seals more, and the seal for refrigerators using it.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem. That is, this invention is as follows.

(1) The rubber constituent for refrigerator seals containing ethylene-propylene system rubber, a peroxide vulcanization agent, the vulcanization assistant of two functional groups and/or polybutadiene, and carbon black.

(2) The seal for refrigerators with which it is the seal for refrigerators which equips the above (1) with the rubber moldings which fabricated the rubber constituent of a publication, and vulcanization adhesion of the above-mentioned rubber moldings is carried out through a silicon system adhesives layer at a metal member.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The rubber constituent for refrigerator seals of this invention contains ethylene-propylene system rubber, a peroxide vulcanization agent, the vulcanization assistant of two functional groups or polybutadiene, and carbon black. the "ethylene-propylene system rubber" in this invention -- the duality of ethylene and a propylene -- EPM (ethylene-propylene rubber) which is a copolymer, EPDM(s) (ethylene-propylene-diene rubber) which are the ternary polymerization objects of ethylene, a propylene, and the diene monomer for bridge formation, and such mixture are pointed out. Above EPM and EPDM are obtained by the usual polymerization means, and there is no definition special to the means.

[0009] When the ethylene-propylene system rubber used for this invention has a diene component, especially the content of the diene component to the whole rubber is not limited. Especially as a diene monomer used, although not limited, it is desirable from a viewpoint of a vulcanization rate for ethylidene norbornene, a dicyclopentadiene, 1, 4-hexadiene, a methyl tetrahydro indene, 5-methylene-2-norbornene, 5-(2-methyl-2-butenyl)-2-norbornene, etc. to be mentioned, for example, and to use ethylidene norbornene and a dicyclopentadiene especially. The diene monomer may be using independently what was illustrated above, and although illustrated above, it may be using two or more sorts from inside.

[0010] Although there is especially no limit, as a peroxide vulcanization agent in this invention for example o-methyl benzoyl peroxide, screw (3, 5, and 5-trimethylhexanoyl) peroxide, Lauroyl peroxide, benzoyl peroxide, t-butylperoxy perpivalate, T-butylperoxy 2-ethylhexanoate, t-buthylperoxy isobuthylate, Dicumyl peroxide, 1, 3-screw (t-butyl PAOKI seesaw propyl) benzene, 2, the 5-dimethyl -2, a 5-di-tert-butyl peroxide-hexane, 2, the 5-dimethyl -2, 5-di-tert-butyl peroxide-hexyne -3, di-t-butyl peroxide, etc. are illustrated. Since it says that it is suitable for the temperature conditions of compression molding especially, 1 and 3-screw (t-butyl PAOKI seesaw propyl) benzene or 2, the 5-dimethyl -2, and a 5-di-tert-butyl peroxide-hexane are desirable.

[0011] As for the blending ratio of coal of a peroxide vulcanization agent, it is desirable that it is 1 weight section - 10 weight section to the ethylene-propylene system rubber 100 weight section, and it is more desirable that it is 1 weight section - 5 weight section. It is in the inclination inferior to the adhesive property at the time of the blending ratio of coal of a peroxide vulcanization agent pasting up the rubber moldings obtained from the rubber constituent concerned later mentioned as it is under 1 weight section to the ethylene-propylene system rubber 100 weight section with a metal member. Moreover, even if the blending ratio of coal of a peroxide vulcanization agent blends exceeding 10 weight sections to the ethylene-propylene system rubber 100 weight section, since improvement in the engine performance is not found, it is meaningless.

[0012] As a vulcanization assistant of two functional groups in this invention, although there is especially no limit, diaryl system vulcanization assistants, such as JIMETA acrylic vulcanization assistants, such as JIMARE imide system vulcanization assistants, such as N and N'-m-phenylene bismaleimide, and ethylene glycol dimethacrylate, and diaryl phthalate, are illustrated, for example. Especially, it is desirable to use a JIMARE imide system vulcanization assistant from the reason of the physical properties of vulcanization nature.

[0013] When it changes to the vulcanization assistant of two functional groups in this invention and the vulcanization assistant of one functional group is used, since there are few vulcanizing points, there is a possibility that a good adhesive property may not be acquired on the occasion of adhesion with the rubber moldings and metal member through the adhesives mentioned later. Moreover, since it will be consumed by vulcanization of rubber in the case of adhesion with the rubber moldings and metal member which minded the adhesives mentioned later since the vulcanization rate was too quick before an adhesion reaction occurs if it changes to the vulcanization assistant of two functional groups and the vulcanization assistant of three functional groups is used, there is a possibility that an adhesive property good also in this case may not be acquired. the firm adhesive property which a radical distributes to an adhesion interface and is later mentioned

in order to have a moderate vulcanizing point in this invention and to use the vulcanization assistant of two functional groups with a slow vulcanization rate and a long radical life -- a seal -- public funds -- it is thought that it is realizable between group members.

[0014] When using the vulcanization assistant of two functional groups, it is desirable to carry out 1 weight section -10 weight section combination to the ethylene-propylene system rubber 100 weight section, and it is more desirable to carry out 1 weight section -5 weight section combination. It is in the inclination inferior to the adhesive property at the time of the blending ratio of coal of the vulcanization assistant of two functional groups pasting up the rubber moldings obtained from the rubber constituent concerned later mentioned as it is under 1 weight section to the ethylene-propylene system rubber 100 weight section with a metal member. Moreover, even if the blending ratio of coal of the vulcanization assistant of two functional groups blends exceeding 10 weight sections to the ethylene-propylene system rubber 100 weight section, since improvement in the engine performance is not found, it is meaningless.

[0015] Moreover, in the rubber constituent of this invention, it changes to the vulcanization assistant of the two above-mentioned functional group, or uses together with the vulcanization assistant of the two above-mentioned functional group, and polybutadiene may be blended. Although there is especially no limit in polybutadiene, 1 and 2-polybutadiene is desirable.

[0016] When using it, changing polybutadiene to the vulcanization assistant of the two above-mentioned functional group, it is more desirable that it is desirable to carry out 1 weight section -10 weight section combination to the ethylene-propylene system rubber 100 weight section, and it carries out 1 weight section -5 weight section combination for the same reason as the case of the vulcanization assistant of the two above-mentioned functional groups. Moreover, what is necessary is just to carry out 1 weight section -5 weight section combination of 1 weight section - 5 weight section and the polybutadiene for the vulcanization assistant of for example, two functional groups to the ethylene-propylene system rubber 100 weight section to the ethylene-propylene system rubber 100 weight section, in using together the vulcanization assistant and polybutadiene of the two above-mentioned functional group.

[0017] As carbon black used for this invention, there is especially no limit and thermal black, such as furnace black, such as HAF carbon black, MAF carbon black, FEF carbon black, SRF carbon black, and GRF carbon black, and FT carbon black, MT carbon black, is illustrated. Although two or more sorts are combined and it is used, as for these carbon black, it is desirable independent or to use furnace black, especially FEF carbon black from a viewpoint of abrasion resistance and workability also especially in the above.

[0018] As for the blending ratio of coal of the carbon black in this invention, it is desirable that it is the 10 weight sections - 150 weight section to the ethylene-propylene system rubber 100 weight section, and it is more desirable that it is the 50 weight sections - 100 weight section. The rubber moldings with which carbon black was obtained when under 10 weight sections were blended to the ethylene-propylene system rubber 100 weight section is too soft, and a possibility of becoming scarce is in a seal function. Moreover, when carbon black is blended exceeding the 150 weight sections to the ethylene-propylene system rubber 100 weight section, there is a possibility that the compression set of the obtained rubber moldings may become large.

[0019] Thus, the rubber moldings which fabricated the obtained rubber constituent has the good compression set, the hardness, tensile strength, and elongation for presenting the outstanding seal nature. That is, the rubber moldings in this invention is JIS. K The compression set (150 degree-Cx 70 hours) measured according to the measuring method specified to 6262 For example, 5.0% - about 15.0%, JIS K The hardness measured according to the measuring method specified to 5253 70 to about 90 JIS K The tensile strength measured according to the measuring method specified to 6251 is 10MPa(s) - 20MPa extent and JIS. K Elongation measured according to the measuring method specified to 6251 is realized to 100% - about 300%.

[0020] Even if such a rubber moldings contacts the chlorofluocarbon system matter, it does so the effectiveness of being hard to generate a blister and a crack. In this description in addition, with the "chlorofluocarbon system matter" For example, HFC134a (hydro fluorocarbon, CH_2FCF_3), Fluoro hydrocarbons and such mixture, such as HFC32 (CH_2F_2), HFC125 (CHF_2CF_3), and HFC143a ($\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$), And chlorofluocarbon system matter (chlorofluocarbon system refrigerant) which is generally used for refrigerators, such as CFC12 (CCl_2F_2), as a refrigerant shall be pointed out. The activity as a seal object for this refrigerant leakage prevention in the compressor for refrigerators using for example, a chlorofluocarbon system refrigerant as one of the examples of an activity which seal the chlorofluocarbon system matter of the rubber moldings obtained by such this invention is mentioned. In addition, the above "a refrigerator" contains an air conditioner.

[0021] Moreover, the seal for refrigerators of this invention equips the above-mentioned rubber moldings with

the metal member which comes to carry out vulcanization adhesion through silicon system adhesives further. The seal for refrigerators of this invention is formed, for example by the following approaches. First, the above-mentioned rubber constituent is prepared by kneading using a kneading machine or opening rolls, such as INTAMIKKUSU, a kneader, and a Banbury mixer, etc. After preparation, preforming is carried out to the configuration near a rubber moldings using equipments, such as an extruder, and an opening roll, pre FOMA, as usually widely carried out in the field for the time being, and it considers as a rubber preforming object. The configuration and magnitude of a rubber preforming object are suitably chosen according to the object.

[0022] Vulcanization adhesion of the obtained above-mentioned rubber preforming object is carried out at a metal member using silicon system adhesives. It is not limited especially as a metal member, but what performed surface treatment for example, by chemical film processing etc. is used for the metallic ornaments which processed suitably the cold rolled steel plate, the mild steel plate, and the aluminum plate into the configuration and magnitude according to the object using the metal press etc. that what is necessary is just what is generally used. Although not limited especially as the above-mentioned chemical film processing, phosphate coatings, such as phosphoric-acid zinc system coat processing in which it is usually widely used in the field for the time being, for example, phosphoric-acid zinc calcium system coat processing, phosphoric-acid manganese system coat processing, and phosphoric-acid iron system coat processing, are mentioned, and phosphoric-acid zinc system coat processing or phosphoric-acid zinc calcium system coat processing is suitable also in especially inside.

[0023] Specifically as silicon system adhesives used for the seal for refrigerators of this invention, it is KEMUROKKU. AP-133 (load Far East company make) etc. is illustrated.

[0024] Furthermore, although phenol resin adhesive was generally conventionally used for vulcanization adhesion with metallic ornaments and a rubber moldings, when the adhesives layer using this phenol resin adhesive slid with phase hand part material, the chip of wood was generated from the adhesives layer, and there was a case where the chip of wood of this adhesives layer mixed in a seal object. With the especially desirable seal for refrigerators of a mode of this invention with which it comes to carry out vulcanization adhesion of a rubber moldings and the metal member through a silicon system adhesives layer, even if an adhesives layer slides with phase hand part material, there is also an advantage that the above-mentioned chip of wood does not arise. Moreover, although how to add a silica to rubber was also conventionally learned as the adhesive amelioration approach of a rubber moldings and a metal member, when it was this case, there was a problem of being easy to pollute the metal mold for shaping. According to the seal for refrigerators of this invention, rubber itself does not make a silica contain but it has ** and the advantage that the adhesive property of a metal member improves.

[0025] Moreover, the rubber constituent for seals of this invention is [the rubber moldings independent which used this] good also as a sealant. When forming a sealant, after kneading the above-mentioned rubber constituent for seals using a kneading machine or opening rolls, such as well-known INTAMIKKUSU, a kneader, and a Banbury mixer, etc. conventionally, it can be fabricated and obtained in a desired configuration using an injection molding machine, a compacting machine, an extruding press machine, etc. Especially the configuration of a sealant is not limited but is suitably chosen according to the objects, such as an O ring, packing, and a lip seal (shaft sealing). Moreover, especially definition does not have the magnitude of a sealant, either and it is suitably chosen according to the object. Vulcanizing to the rubber moldings which is a sealant is desirable, and after this vulcanization performs primary vulcanization for 10 minutes at 165 degrees C, its conditions of performing secondary vulcanization of 1 hour at 165 degrees C are desirable.

[0026] By using the rubber constituent of this invention, even if it is the sealant which is a rubber moldings using this constituent, except for the effectiveness of strengthening adhesion, the sealant which has effectiveness equivalent to the effectiveness of the rubber moldings of the above-mentioned seal for refrigerators is realizable. Such a sealant as well as **** can be suitably used as a seal object for chlorofluocarbon system refrigerant leakage prevention. Moreover, similarly, the Shore A degree of hardness of a rubber moldings can use suitably shaft sealing [in / that 75-95 are desirable and the Shore A degrees of hardness are 85-95 especially / the compressor for refrigerators] etc. so that it may slide with phase hand part material.

[0027] The rubber constituent of this invention may contain other components, such as chloroprene rubber, chlorinated polyethylene, butadiene rubber, nitrile rubber, and hydrogenated nitrile rubber, as an arbitration component in the range in which many properties of this invention are not spoiled.

[0028] Moreover, additives, such as an antioxidant, a plasticizer, a metallic oxide, and lubricant, may be

suitably blended with the rubber constituent of this invention in the range which does not check the object of this invention.

[0029]

[Example] Although an example is shown below and this invention is concretely explained to it, this invention is not restricted to the following example.

As a peroxide vulcanization agent, 1 and 2-polybutadiene was used as dicumyl peroxide and polybutadiene, FEF carbon black was used for EPDM (diene component: ethylidene norbornene) which is example 1 ethylene-propylene system rubber as carbon black, it kneaded with an opening roll with the following compounding ratio, and the rubber constituent was prepared.

(Compounding ratio of a rubber constituent)

Ethylene-propylene system rubber 100 weight sections peroxide vulcanization agent Three weight sections polybutadiene Five weight sections carbon black The rubber constituent of 75 weight **** was preformed in the configuration near a rubber moldings, without vulcanizing. moreover, spreading and after it carried out printing, and contact each rubber preforming object to this, carry out vulcanization adhesion and having pressed for 10 minutes in 175 - degree C metal mold, the secondary vulcanization of 1 hour give an aluminum plate by 165 degrees C at the metal member which come to carry out phosphoric acid zinc coat processing for silicon system adhesives (KEMUROKKU AP 133 and load Far East company make), and the sample of the seal equipped with a rubber moldings for refrigerators produce. In addition, the configuration of a rubber moldings and a metal member and magnitude are ASTM. D429 It chose based on the convention of MethodB.

[0030] It changed to example 2 polybutadiene and the sample of the seal for refrigerators was produced like the example 1 except having used the rubber constituent which carried out 2 weight sections combination of the N and N'-m-phenylene bismaleimide as a vulcanization assistant of two functional groups.

[0031] It changed to example 3 polybutadiene and the sample of the seal for refrigerators was produced like the example 1 except having used the rubber constituent which carried out 5 weight sections combination of the diaryl phthalate as a vulcanization assistant of two functional groups.

[0032] As a peroxide vulcanization agent, 1 and 2-polybutadiene was used as dicumyl peroxide and polybutadiene, FEF carbon black was used for EPDM (diene component: ethylidene norbornene) which is example 4 ethylene-propylene system rubber as carbon black, it kneaded with an opening roll with the following compounding ratio, and the rubber constituent was prepared.

(Compounding ratio of a rubber constituent)

Ethylene-propylene system rubber 100 weight sections peroxide vulcanization agent Three weight sections polybutadiene Two weight sections carbon black The rubber constituent of 40 weight **** was preformed in the configuration near a rubber moldings, without vulcanizing. Moreover, spreading and the sample of the seal for refrigerators which carries out printing, each rubber preforming object is contacted to this, carries out vulcanization adhesion, presses for 10 minutes in 175-degree C metal mold, and is equipped with a rubber moldings were produced for phenol resin adhesive (SUMIRAITOREJIN --50757, product made from Sumitomo DEYURESU) to the aluminum plate at the metal member which comes to carry out phosphoric-acid zinc coat processing. In addition, the configuration of a rubber moldings and a metal member and magnitude are ASTM. D429 It chose based on the convention of MethodB.

[0033] The sample of the seal for refrigerators was produced like the example 1 except having used the rubber constituent which did not blend the example 11 of a comparison, and 2-polybutadiene.

[0034] The sample of the seal for refrigerators was produced like the example 1 except having used the rubber constituent which made the loadings of example of comparison 2FEF carbon black 40 weight sections, changed to polybutadiene and carried out 2 weight sections combination of the trimethylolpropanetrimethacrylate as a vulcanization assistant of three functional groups.

[0035] [Assessment trial]

the field which stripped the part of a rubber moldings on cutting pliers, and stripped it about each sample of the oil seal obtained in the examples 1-4 of the performance test 1 (adhesive property) above, and the examples 1 and 2 of a comparison -- oil seal -- public funds -- it investigated whether the front face of an implement would be exposed. The thing with exposure on O and the front face of metallic ornaments of a thing without exposure on the front face of metallic ornaments was made into x.

[0036] The blister-proof nature to a chlorofluorocarbon system refrigerant (chlorofluorocarbon 134a) was seen about each sample of the oil seal obtained in the examples 1-3 of the performance test 2 (blister-proof nature) above, and the examples 1-3 of a comparison. After soaking each sample into each above-mentioned refrigerant

in the hermetic container and leaving it at 25 degrees C for 70 hours, each sample was left at ejection and 150 degrees C for 1 hour. What had O and a crack in some which did not have a crack in a rubber moldings was made into x.

[0037] It is JIS about each sample of the oil seal obtained in the examples 1-3 of the performance test 3 (compression set) above, and the examples 1-3 of a comparison. K With the measuring method based on 6262, if compressed with 25% of compressibility in the 150-degree C environment for 70 hours, and the compression set was measured. That to which O and a compression set exceeded 20% for that whose compression set was 20% or less was made into x. A result is shown in a table 1.

[0038]

[A table 1]

	接着性	耐プリスタ性(フロン134a)	圧縮永久歪み
実施例1	○	○	○
実施例2	○	○	○
実施例3	○	○	○
実施例4	○	○	○
比較例1	x	○	○
比較例2	x	○	○

[0039]

[Effect of the Invention] The rubber constituent for refrigerator seals which has good seal nature, may have the outstanding resistance over a chlorofluocarbon system refrigerant by the above explanation so that clearly, and can strengthen adhesion with the metal member for seals more, and the seal for refrigerators using it can be offered.

[Translation done.]